

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/071013 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08L 77/00**,
77/02, 77/06, 51/00, 51/04, 55/02, 25/08, 25/10, 25/12,
25/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000380

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2005 (15.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004004230.6 27. Januar 2004 (27.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Martin**
[DE/DE]; Dienesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE).
GOTTSCHALK, Axel [DE/DE]; Hirschhornring 53,
67435 Neustadt (DE). **HAENSEL, Werner** [DE/DE];
Am Weiher 16, 67360 Lingenfeld (DE). **HECKMANN,**
Walter [DE/DE]; Geiersbergstr.2, 69469 Weinheim
(DE). **HÖNL, Hans** [DE/DE]; Hauptstr.69a, 67271
Obersülzen (DE). **MOSBACH, Norbert** [DE/DE];

Zweibrücker Str.24, 67133 Maxdorf (DE). **NEVOIGT,**
Ralf [DE/DE]; Waldrandsiedlung 7, 03229 Altdöbern
(DE). **HEYMANN, Wolfgang** [DE/DE]; Forstweg 6e,
01987 Schwarzheide (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**;
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MASSES MADE FROM STYROL COPOLYMERS AND POLYAMIDES

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN AUF BASIS VON STYROL COPOLYMEREN UND POLYAMIDEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulding masses made from A) a polyamide with amino, or carboxyl end groups, or a mixture of said end groups, B) a mixture of at least two graft copolymers, each containing a rubber as graft base and a graft support made from an unsaturated monomer, differing in the rubber content thereof by at least 5 wt. %, C) a rubber-free copolymer containing, c1) at least 30 wt. % of units derived from a vinylaromatic monomer, based on the total weight of all units which contain C), c2) units derived from a monomer containing a functional group which may react with the end groups of the polyamides A) and c3) units, derived from a monomer containing no functional groups which react with the end groups of the polyamides A) and, optionally in addition, D) a rubber-free matrix polymer, E) a low-molecular weight compound with a dicarboxylic anhydride end group and F) one or a mixture of differing adjuncts.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen aus A) einem Polyamid mit Amino- oder Carboxylendgruppen oder einer Mischung dieser Endgruppen, B) einer Mischung aus mindestens zwei Pfropfcopolymeren, jeweils enthaltend einen Kautschuk als Pfropfgrundlage und eine Pfropfaufgabe auf der Basis eines ungesättigten Monomeren, die sich in ihren Kautschukgehalten um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheiden, C) ein kautschukfreies Copolymer enthaltend, c1) mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von einem vinylaromatischen Monomeren ableiten, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, die C) enthält, c2) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A) reagieren kann und c3) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das keine funktionellen Gruppen enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A) reagieren, sowie darüber hinaus gewünschtenfalls D) ein kautschukfreies Matrixpolymer, E) eine niedermolekulare Verbindung, die eine Dicarbonsäureanhydridgruppe enthält und F) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe.

WO 2005/071013 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrolcopolymeren und Polyamiden

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen aus
- A) einem Polyamid mit Amino- oder Carboxylendgruppen oder einer Mischung dieser Endgruppen,
- 10 B) einer Mischung aus mindestens zwei Pfropfcopolymeren, jeweils enthaltend einen Kautschuk als Pfropfgrundlage und eine Pfropfaufgabe auf der Basis eines ungesättigten Monomeren, die sich in ihren Kautschukgehalten um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheiden,
- 15 C) ein kautschukfreies Copolymer enthaltend,
- c1) mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von einem vinylaromatischen Monomeren ableiten, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, die C) enthält,
- 20 c2) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A) reagieren kann und
- c3) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das keine funktionellen Gruppen enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A) reagieren,
- 25 sowie darüber hinaus gewünschtenfalls
- D) ein kautschukfreies Matrixpolymer,
- 30 E) eine niedermolekulare Verbindung, die eine Dicarbonsäureanhydridgruppe enthält und
- F) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe.
- 35 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern oder Schäumen. Formteile, Folien Fasern oder Schäume, die aus diesen Formmassen erhältlich sind, sind ebenfalls von dieser Erfindung umfasst. Weitere Ausführungsformen der vorliegenden
- 40 Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläu-

2

ternden Merkmale der erfindungsgemäßen Formmassen nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

- 5 Blends, die Polyamid und Kunststoffe des ABS-Typs enthalten, sind bekannt. Bekannt ist ferner, dass man derartige Blends mit Polymeren, die funktionelle Gruppen aufweisen, die mit den Endgruppen des Polyamides reagieren können, mischen kann. Diese Polymeren wirken verträglichkeitsvermittelnd zwischen der Polyamidphase und der Phase, die die Kunststoffe des ABS-Typs bilden. Dadurch werden die Eigenschaften
10 der Blends verbessert, insbesondere werden die Schlagzähigkeiten wesentlich erhöht.

Blends dieser Art sind unter anderem aus der EP-A 202 214, EP-A 402528 und EP-A 784 080 bekannt. Aus diesen Schriften gehen Blends hervor, die jeweils einen Ppropfkautschuk enthalten, der durch seinen Kautschukanteil sowie z.B. durch seinen Gelge-
15 halt, sein Molekulargewicht und seine Teilchengröße näher beschrieben ist. Gemäß EP-A 784 080 darf der Kautschuk des Ppropfcopolymeren keine Gruppen aufweisen, die mit den Endgruppen des Polyamides reagieren können.

Aus der EP-A 220 155 gehen Blends hervor, die neben dem Polyamid, der verträglichkeitsvermittelnden Komponente und dem Ppropfkautschuk zum Zwecke der weiteren Verbesserung der Schlagzähigkeit einen säurehaltigen Acrylatcopolymerkautschuk
20 enthalten.

Sollen Formteile aus Kunststoffen in Apparaten eingesetzt werden, die bewegliche
25 Teile enthalten, die Vibrationen hervorrufen, wird häufig beobachtet, dass von den Kunststoffteile unangenehme Geräusche ausgehen. Es besteht insbesondere auf dem Gebiet der Fahrzeugherstellung das besondere Problem der Geräuschkämpfung im Zusammenhang mit dem Einsatz von Kunststoffteilen. Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ausgehend von den bekannten Blends und unter Beibehaltung
30 der von diesen bekannten guten mechanischen Eigenschaften, Formmassen zu finden, die sich durch gute Reibungseigenschaften auszeichnen, wodurch sich durch Vibrationen hervorgerufene Geräusche, insbesondere Quietschgeräusche reduzieren lassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden, die außerdem
35 gegenüber den bekannten Blends eine verbesserte Fließfähigkeit bei gleichzeitig verbesserter Kerbschlagzähigkeit aufweisen.

Komponente A

Unter Polyamiden werden Homopolymere oder Copolymere von synthetischen langket-
5 tigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-
Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon
6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetra-
methylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacinamid), Nylon 7 (Poly-
enantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam).
10 Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon.

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymeri-
15 sation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Aus-
gangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-
Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt
werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und
Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander un-
20 ter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von
der Polymermasse entfernt werden.

Als Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von Polyamiden
eignen sich beispielsweise

25

- (1) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie 6-
Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere,
Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 (2) C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-
Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere
oder Hexamere,
- (3) Umsetzungsprodukte von
35 (3a) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiaminen, wie Tetramethylen-
diamin oder vorzugsweise Hexamethylen-diamin, mit

(3b) einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} -aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

5 (4) Umsetzungsprodukte von (3a),
mit

(4b) einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} -aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthal-
10 säure,
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

(5) Umsetzungsprodukte von (3a)
mit

15 (5b) einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} -arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20 (6) Umsetzungsprodukte von

(6a) C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamin, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

25 (7) Umsetzungsprodukte von

(7a) C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} -arylaliphatischen Diaminen, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit (3b),
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

30 (8) Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams , wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymere oder Mischungen solcher Ausgangsmonomere
35 oder Ausgangsoligomere.

Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehr dieser Polyamide als Komponente A) verwendet werden.

Ganz besonders bevorzugt wird als Polyamid A) wird Nylon 6 eingesetzt.

Die Endgruppen des Polyamides A) sind erfindungsgemäß Amino- oder Carboxylendgruppen oder eine Mischung davon. Dabei ist es möglich, dass als Polyamide A) solche verwendet werden, die einen Überschuss an Aminoendgruppen aufweisen oder auch solche, die einen Überschuss an Carboxylendgruppen aufweisen. Bevorzugt werden als Polyamide A) solche, die einen Überschuss an Carboxylendgruppen haben.

Der Anteil der Komponente A) an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente A) in Mengen von 5 bis 95,05, insbesondere von 7,5 bis 91,599 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 10 bis 89,15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse an Komponente A).

Komponente B

Erfindungsgemäß wird als Komponente B) eine Mischung aus zwei oder mehr, beispielsweise drei bis fünf unterschiedlichen Pfropfcopolymeren eingesetzt. Bevorzugt enthält die Mischung zwei unterschiedliche Pfropfcopolymere.

Die Pfropfcopolymeren enthalten jeweils einen Kautschuk als Pfropfgrundlage und eine Pfropfaufgabe. Hierunter soll erfindungsgemäß auch verstanden werden, dass mehrere Weich- (d.h. Kautschukphasen) und Hartphasen umfasst sein können. Die Pfropfcopolymeren unterscheiden sich erfindungsgemäß voneinander mindestens in dem Anteil an Kautschuk in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht Pfropfcopolymer und berechnet anhand der Mengen an Einsatzstoff. Dieser Anteilsunterschied beträgt erfindungsgemäß mindestens 5 Gew.-%. Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Unterschied des Kautschuksanteils mindestens 6 Gew.-%, beispielsweise

von 6 bis 10 Gew.-%. Unter dem Kautschukanteil soll dabei erfindungsgemäß der gesamte Anteil an Weichphasen im jeweiligen Ppropfcopolymeren verstanden werden.

Die Ppropfcopolymeren können ansonsten den gleichen Aufbau haben. Sie können
5 aber auch auf Kautschuken verschiedener monomerer Zusammensetzung basieren oder eine unterschiedliche Ppropfaufgabe haben. Des Weiteren ist es möglich, dass sie sowohl eine unterschiedliche Ppropfgrundlage als auch eine unterschiedliche Ppropfaufgabe aufweisen, beispielsweise eine unterschiedliche Abfolge an Weich- und Hartphasen haben oder auf unterschiedlichen monomeren Bausteinen beruhen.

10

Prinzipiell sind als Ppropfgrundlage alle Kautschuke geeignet, die eine Glasübergangstemperatur von 0°C (ermittelt nach DIN 53765) oder darunter aufweisen. Die Kautschuke können unterschiedlichster Natur sein. Beispielsweise können Silikon-, Olefin, wie Ethylen-, Propylen-, Ethylen/Propylen-, EP(D)M-, Blockkautschuke wie Styrol/Ethylen/Butadien/Styrol (SEBS) Kautschuke, Dien-, Acrylat-, Ethylenvinylacetat-,
15 oder Ethylenbutylacrylat-Kautschuke eingesetzt werden.

Bevorzugte Silikonkautschuke enthalten als organische Reste mindestens 80 mol-% Methylgruppen. Endgruppe ist im allgemeinen eine Diorganyl-hydroxysiloxy-Einheit,
20 vorzugsweise eine Dimethylhydroxysiloxy-Einheit. Besonders bevorzugt werden vernetzte Silikonkautschuke als Ppropfgrundlage c1) eingesetzt. Diese können z.B. dadurch hergestellt werden, dass in einer ersten Stufe Silanmonomere wie Dimethyldichlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan oder Dichlorsilane mit anderen Substituenten zu cyclischen Oligomeren umgesetzt werden. In einer weiteren Stufe können aus den
25 cyclischen Oligomeren unter Zugabe von Vernetzungsmitteln wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan durch ringöffnende Polymerisation vernetzte Silikonkautschuke erhalten werden. Im Allgemeinen beträgt der Teilchendurchmesser der Silikonkautschuke (Gewichtsmittelwert d_{50}) von 0,09 bis 1 μm , bevorzugt von 0,09 bis 0,4 μm (bestimmt gemäß W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, mittels Ultrazentrifuge).
30

Die als Ppropfgrundlage geeigneten EP(D)M-Kautschuke sind Co- oder Terpolymere, die mindestens ein Ethylen und ein Propylen aufweisen und bevorzugt eine geringe Anzahl an Doppelbindungen, d.h. weniger als 20 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome
35 aufweisen. Die Terpolymeren enthalten in der Regel mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Ethylen und mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Propylen ableiten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren. Als weitere Einheiten ent-

halten die Terpolymeren in der Regel Diolefine mit mindestens fünf C-Atomen. Verfahren zu Ihrer Herstellung sind an sich bekannt. In der Regel weisen die EP(D)M-Kautschuke Teilchendurchmesser (Gewichtsmittelwert d_{50}) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , bevorzugt von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,15 bis 3 μm auf (bestimmt wie oben
5 angegeben mittels Ultrazentrifuge).

Als Acrylatkautschuke kommen vor allem Polymere aus Acrylsäurealkylestern in Betracht, die bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Acrylkautschuks, anderer copolymerisierbarer Monomere enthalten können. Bevorzugt werden C₁- bis
10 C₈-Alkylester, z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester oder Mischungen der genannten Ester. Besonders bevorzugt werden als Pfropfgrundlage vernetzte Acrylatkautschuke eingesetzt. Dem Fachmann sind Verfahren zu ihrer Herstellung geläufig. Ihre Teilchendurchmesser liegen im Allgemeinen im Bereich der für die EP(D)M Kautschuke genannten.

15

Bevorzugt werden als Pfropfgrundlage Acrylat- und Dienkautschuke.

20

Besonders bevorzugt werden als Pfropfkautschuke allerdings Dienkautschuke verwendet. Ganz besonders bevorzugt als Pfropfgrundlage sind Dienkautschuke, die aus

b11) 50 bis 100 Gew.-% mindestens eines Diens mit konjugierten Doppelbindungen und

25

b12) 0 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

aufgebaut sind, wobei sich die Gewichtsprozentage von b11) und b12) zu 100 addieren.

Als Diene mit konjugierten Doppelbindungen, b11), kommen insbesondere Butadien,
30 Isopren und deren halogensubstituierte Derivate, etwa Chloropren, in Betracht. Bevorzugt sind Butadien oder Isopren, insbesondere Butadien.

Bei den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren b12), die auf Kosten der Monomeren b11) im Dienkautschuk enthalten sein können, handelt es sich beispielsweise um:
35

- vinylaromatische Monomere, bevorzugt Styrol oder Styrolerivate wie C₁– bis C₈–Alkylsubstituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol; ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril; aliphatische Ester wie C₁– bis C₄–Alkylester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure wie Methylmethacrylat, weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und –methacrylat;
- N–substituierte Maleinimide wie N–Methyl–, N–Phenyl– und N–Cyclohexylmaleinimid; Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure; weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid; Stickstoff–funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid;
- aromatische und araliphatische Ester der (Meth)Acrylsäure und wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2–Phenylethylacrylat, 2–Phenylethylmethacrylat, 2–Phenoxyethylacrylat und 2–Phenoxyethylmethacrylat; ungesättigte Ether wie Vinylmethylether oder Vinylbutylether.
- Selbstverständlich kommen auch Mischungen aus zwei oder mehr dieser Monomeren in Betracht.
- Bevorzugte Monomeren b12) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, –methacrylat oder Butylacrylat.
- Die Herstellung der Kautschuke ist dem Fachmann bekannt oder kann nach, dem Fachmann bekannten, Methoden erfolgen. So können beispielsweise die Dienkautschuke in einem ersten Schritt hergestellt werden, bei dem sie nicht partikelförmig anfallen, beispielsweise via Lösungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation und dann in einem zweiten Schritt in der wässrigen Phase dispergiert werden (Sekundär-emulgierung). Für die Herstellung der Kautschuke werden heterogene, partikelbildende Polymerisationsverfahren bevorzugt. Diese Dispersionspolymerisation kann z.B. in an sich bekannter Weise nach der Methode der Emulsions–, der inversen Emulsions–, Miniemulsions–, Mikroemulsions–, oder Mikrosuspensionspolymerisation im Zulaufverfahren, kontinuierlich oder im Batchverfahren durchgeführt werden. Die Kautschuke können auch in Gegenwart eines vorgelegten feinteiligen Latex hergestellt werden

(sog. „Saatlatex-Fahrweise“ der Polymerisation). Geeignete Saatlatices bestehen beispielsweise aus Polybutadien oder Polystyrol. Grundsätzlich ist es möglich die Kautschuke nach ihrer Herstellung als Pfropfgrundlage zu verwenden. Sie können jedoch auch vor der Pfropfung zunächst durch Agglomerisationsverfahren zu größeren Teil-

5 chen agglomeriert werden.

Verfahren zur Agglomeration sind dem Fachmann bekannt oder die Agglomeration kann nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden vorgenommen werden. So können physikalische Verfahren wie Gefrier- oder Druckagglomerisationsverfahren

10 verwendet werden. Es können aber auch chemische Methoden eingesetzt werden, um die Primärteilchen zu agglomerisieren. Zu letzteren zählen die Zugabe von anorganischen oder organischen Säuren. Bevorzugt wird die Agglomeration mittels eines Agglomerisationspolymerisates in Abwesenheit oder Gegenwart eines Elektrolyten, wie einem anorganischen Hydroxid, vorgenommen. Als Agglomerisationspolymerisate sind

15 beispielsweise Polyethylenoxidpolymere oder Polyvinylalkohole zu nennen. Zu den geeigneten Agglomerisationspolymerisaten zählen Copolymerisate aus C₁- bis C₁₂-Alkylacrylaten oder C₁- bis C₁₂-Alkylmethacrylaten und polaren Comonomeren wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, n-Butylacrylamid oder Maleinsäureamid.

20 Bevorzugt weisen die Kautschuke Teilchengrößen (Gewichtsmittelwert d₅₀) im Bereich von 100 bis 2500 nm auf. Die Teilchengrößenverteilung ist bevorzugt nahezu oder völlig monomodal bzw. bimodal.

Die Pfropfcopolymeren enthalten eine Pfropfaufgabe auf der Basis eines ungesättigten

25 Monomeren, worunter auch zu verstehen ist, dass die Pfropfaufgabe aus zwei oder mehr ungesättigten Monomeren hergestellt worden kann. Prinzipiell können die Kautschuke mit den unterschiedlichsten ungesättigten Verbindungen gepfropft werden. Entsprechende Verbindungen und Methoden sind dem Fachmann an sich bekannt. Bevorzugt wird eine Pfropfaufgabe enthaltend

30

b21) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren,

35

b22) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

b23) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei sich die Anteile der Komponenten b21) bis b23) zu 100 Gew.-% ergänzen.

5

Als vinylaromatische Monomere kommen die unter b12) genannten vinylaromatischen Verbindungen oder Mischungen aus zwei oder mehr davon, insbesondere Styrol oder α -Methylstyrol, in Betracht. Zu den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren zählen die unter b12) aufgeführten aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Ester, Säuren, stickstoff-funktionellen Monomere und ungesättigten Ether oder Mischungen dieser Monomeren.

10

In der Pfropfaufgabe können aber auch Monomere mit funktionellen Gruppen enthalten sein, worunter insbesondere Epoxy- oder Oxazolingruppen zu nennen sind.

15

Man kann die Pfropfaufgabe in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen. Dabei können die Monomeren b21), b22) und b23) einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Das Monomerenverhältnis der Mischung kann zeitlich konstant oder ein Gradient sein. Auch Kombinationen dieser Verfahrensweisen sind möglich.

20

Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril, auf die Pfropfgrundlage polymerisieren.

Bevorzugte Pfropfaufgaben sind beispielsweise aus Styrol und/oder α -Methylstyrol und einem oder mehreren der unter b22) und b23) genannten anderen Monomeren. Bevorzugt sind dabei Methylmethacrylat, N-Phenylmaleinimid, Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril, besonders bevorzugt Methylmethacrylat und Acrylnitril.

25

Bevorzugte Pfropfaufgaben basieren auf:

30

- b2-1: Styrol
- b2-2: Styrol und Acrylnitril,
- b2-3: α -Methylstyrol und Acrylnitril,
- b2-4: Styrol und Methylmethacrylat.

35

11

Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Styrol oder α -Methylstyrol, oder der Anteil der Summe aus Styrol und α -Methylstyrol, mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfauf-
lage.

- 5 Weiterhin eignen sich wie bereits erwähnt auch Pfropfcopolymere mit mehreren "weichen" und "harten" Stufen, vor allem im Falle größerer Teilchen.

Bevorzugt werden Pfropfcopolymere, die (bezogen auf das Pfropfcopolymer)

- 10 b1) 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 90, insbesondere 40 bis 85 Gew.-% einer Pfropf-
grundlage (d.h. Kautschuk) und

- b2) 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 60, insbesondere 15 bis 60 Gew.-% einer Pfropfauf-
lage

15

enthalten.

Als bevorzugte Pfropfcopolymere sind beispielsweise solche zu nennen, die (bezogen
auf das Pfropfcopolmyer)

20

- b1) 30 bis 95 Gew.-% einer Pfropfgrundlage, enthaltend (bezogen auf b1))
100 Gew.-% Butadien

und

25

- b2) 5 bis 70 Gew.-% einer Pfropfauf-
lage, enthaltend (bezogen auf b2))
von 65 bis 85 Gew.-% Styrol und
von 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

- 30 enthalten.

Als bevorzugte Pfropfcopolymere kommen des weiteren solche in Betracht, die (bezo-
gen auf das Pfropfcopolmyer)

- 35 b1) 30 bis 95 Gew.-% einer Pfropfgrundlage, enthaltend (bezogen auf b1))
von 50 bis 97 Gew.-% Butadien und
von 3 bis 50 Gew.-% Styrol

und

b2) 5 bis 70 Gew.-% einer Pfropfauflage, enthaltend (bezogen auf b2))

5 von 65 bis 85 Gew.-% Styrol und
von 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

enthalten.

10 Zu den bevorzugten Pfropfcopolymeren zählen z.B. auch solche, die (bezogen auf
Pfropfcopolymer))

b1) 30 bis 95 Gew.-% einer Pfropfgrundlage, enthaltend n-Butylacrylat und einen
Vernetzter

15 und

b2) 5 bis 70 Gew.-% einer Pfropfauflage, enthaltend (bezogen auf Pfropfauflage))
von 65 bis 85 Gew.-% Styrol und
von 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

20

enthalten.

Im Allgemeinen wird die Pfropfung in Emulsion durchgeführt. Geeignete Verfahrens-
maßnahmen sind dem Fachmann bekannt. Soweit bei der Pfropfung nicht gepfropfte

25 Polymere aus den Monomeren b2) entstehen, werden diese Mengen, die in der Regel
unter 10 Gew.-% von B) liegen, der Masse der Komponente D) zugeordnet.

Der Anteil der Komponente B) an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten
Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Kom-
ponente B) in Mengen von 4 bis 50, insbesondere von 6 bis 45 Gew.-%, bezogen auf
30 das Gesamtgewicht der Formmasse. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten
von 8 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse an Kompo-
nenten B).

35

Komponente C)

Komponente C) enthält erfindungsgemäß ein kautschukfreies Copolymer. Hierunter ist auch zu verstehen, dass die Komponente C) eine Mischung aus zwei oder mehr dieser
5 Copolymere umfassen kann.

Strukturell ist das Copolymere C) aus mindestens 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, die C) enthält, Einheiten (c1) aufgebaut, die sich von vinylaromatischen Monomeren ableiten. Ansonsten ist der strukturelle Aufbau in weiten
10 Grenzen variierbar und richtet sich vor allem danach, dass die Copolymere C) zumindest teilweise, bevorzugt überwiegend mit der Komponente B mischbar sein soll. Auch soll die Art und Menge der funktionellen Gruppen so beschaffen sein, dass eine Reaktion mit den Endgruppen der Polyamide A) stattfinden kann.

15 Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen basieren die Copolymeren C auf einer vinylaromatischen Verbindung (c1) und enthalten als Einheiten (c2) Dicarbonsäureanhydride (c21) oder Dicarbonsäureimide (c22) oder Mischungen aus c21) und c22) und Einheiten (c3), die sich von weiteren Monomeren ableiten, die keine Gruppen enthalten, die mit den Endgruppen des Polyamides reagieren, oder nur um ein viel-faches
20 langsamer.

Gemäß dieser Ausführungsform beträgt der Anteil der Einheiten c1) bevorzugt von 50 bis 85, insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt enthalten die Copolymeren C) von 65 bis 78 Gew.-% Einheiten, die sich von aromatischen Vinylverbindungen ableiten. Die Gew.-% Angaben sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von c1) bis c3).
25

Der Anteil der Einheiten c21), die sich von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden ableiten, beträgt bevorzugt von 0,3 bis 25 Gew.-%. Copolymere C) mit wesentlich weniger als 0,3 Gew.-%, beispielsweise solche mit weniger als 0,1 Gew.-% der Einheiten c21) sind im Allgemeinen nicht hinreichend reaktionsfähig. Solche mit wesentlich mehr als 25 Gew.-% lassen sich meist nicht mehr gut verarbeiten, da sie zu stark vernetzend wirken. Bevorzugt enthalten die Copolymeren C) von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,7 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,8 bis 5 Gew.-% c21),
30 beispielsweise von 1 bis 3 Gew.-% c21). Die Gew.-% Angaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht der Einheiten c1) bis c3).
35

Anstelle der Einheiten c21) oder, wie es bevorzugt ist, darüber hinaus können die Copolymeren C) Einheiten c22) enthalten, die sich von α,β -ungesättigten, insbesondere cyclischen Dicarbonsäureimiden ableiten. Diese sind im allgemeinen von 0 bis 49,7 Gew.-% in den Copolymeren C) enthalten. Bevorzugte Copolymere C) enthalten von 0 bis 39,5 Gew.-% c22), insbesondere von 0 bis 34,2 Gew.-%, wobei sich die Gew.-% Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Einheiten c1 bis c3) bezieht.

Enthalten die Copolymeren kein c22) können die Copolymere C) noch 14,7 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 19,5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 21,3 bis 33 Gew.-% Einheiten c3), bezogen auf das Gesamtgewicht der Einheiten c1) bis c3), enthalten, die sich von weiteren radikalisch polymerisierbaren Verbindungen ableiten.

Als aromatische Vinylverbindungen c1) kommen vor allem Styrol und Styrolerivate in Betracht. Zu den geeigneten Styrolderivaten zählen α -Methylstyrol oder am aromatischen Kern substituierte Styrolerivate wie Vinyltoluol, t-Butylstyrol oder Chlorstyrol. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher aromatischer Vinylverbindungen eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt wird Styrol verwendet.

Zu den bevorzugten α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden c21) zählen cyclische und zwar solche mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Doppelbindung kann sowohl exocyclisch als auch endocyclisch sein. Darunter sind Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid besonders bevorzugt. Mischungen unterschiedlicher Dicarbonsäureanhydride können ebenfalls verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird Maleinsäureanhydrid alleine eingesetzt.

Im allgemeinen entsprechen die α,β -ungesättigten Dicarbonsäureimide c22) den obengenannten Dicarbonsäureanhydriden. Der Substituent am Stickstoff ist in der Regel ein C_1 -bis C_{20} -Alkyl, C_4 -bis C_{20} -Cycloalkyl, C_1 -bis C_{10} -Alkyl- C_6 -bis C_{18} -Aryl oder ein C_6 -bis C_{18} -Arylrest.

Die Alkylreste können sowohl linear als auch verzweigt sein und mit einem oder mehreren Sauerstoffatomen unterbrochen sein, wobei die Sauerstoffatome nicht direkt mit den Stickstoffatomen und nicht direkt mit einem anderen Sauerstoffatom verknüpft sind. Zu diesen Alkylresten zählen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Decyl und n-Dodecyl. Die Cycloalkylreste können sowohl unsubstituiert als auch substituiert sein. Geeignete Substituenten sind z.B.

15

stituiert als auch substituiert sein. Geeignete Substituenten sind z.B. Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl. Als Beispiele für Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und p-Methylcyclohexyl zu nennen. Die Alkylgruppe der Alkylarylreste kann sowohl linear als auch verzweigt sein und die Alkylarylreste können auch Substituenten

5 haben. Beispiele derartiger Substituenten sind Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl aber auch Halogenatome wie Chlor oder Brom. Als Alkylarylreste können beispielsweise Benzyl, Ethylphenyl oder p-Chlorbenzyl verwendet werden. Ebenso können die Arylreste substituiert oder unsubstituiert sein, wobei z.B. Alkylgruppen wie Methyl oder Ethyl oder Halogenatome wie Chlor oder Brom geeignete Substituenten sind. Zu den

10 bevorzugten Arylresten zählen Phenyl und Naphthyl. Ganz besonders bevorzugte Reste sind Cyclohexyl oder Phenyl.

Beispielhaft für Einheiten c3) seien hier Acrylsäure und Acrylsäurederivate wie Methacrylsäure, Acrylsäurealkylester wie Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester,

15 Methacrylsäureethylester oder Methacrylsäurecyclohexylester oder ungesättigte Nitri-
le wie Acrylnitril, Methacrylnitril genannt. Mischungen dieser Monomeren kommen ebenfalls in Betracht. Ganz besonders bevorzugt wird Acrylnitril alleine verwendet.

Als bevorzugte Copolymeren C) dieser Ausführungsform sind beispielhaft die mit der

20 folgenden Zusammensetzung genannt:

Copolymere, die

- c1) von 50 bis 85 bevorzugt von 60 bis 81 Gew.-% Styrol,
- 25 c2) von 0,5 bis 10 bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und
c3) von 14,5 bis 40 , bevorzugt von 18 bis 35 Gew.-% Acrylnitril

enthalten, wobei sich die Anteile von c1) bis c3) zu 100 Gew.-% addieren.

30 Die Copolymeren C) dieser Ausführungsform enthalten die Einheiten c1) bis c3) bevorzugt in einer statistischen Verteilung. In der Regel weisen die Copolymeren C) Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittelwert) von 30 000 bis 500 000, bevorzugt 50 000 bis 250 000, insbesondere 70 000 bis 200 000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel und Polystyrol-Eichung.

35 Die Copolymeren C) dieser Ausführungsform lassen sich z.B. dadurch herstellen, dass man die entsprechenden Monomeren radikalisch polymerisiert. Dabei kann die Umset-

zung sowohl in Suspension oder Emulsion als auch in Lösung oder Substanz durchgeführt werden, wobei letzteres bevorzugt wird. Die radikalische Reaktion lässt sich im allgemeinen mit den üblichen Methoden initiieren wie Licht oder bevorzugt mit Radikalstartern wie Peroxiden z.B. Benzoylperoxid. Auch die thermisch initiierte Polymerisation ist möglich.

Daneben können die Copolymeren C) dieser Ausführungsform auch dadurch hergestellt werden, dass zunächst die Komponenten c1), c21) und gegebenenfalls c3) miteinander in einer radikalischen Reaktion umgesetzt werden und anschließend die in dem Reaktionsprodukt enthaltenen Anhydridgruppen teilweise mit entsprechenden primären Aminen oder Ammoniak in Imidgruppen überführt werden, so dass die Einheiten c22) entstehen. Diese Reaktion wird in der Regel in Gegenwart eines tertiärenamins als Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 350°C ausgeführt.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere C) anstelle der Einheiten c21) oder c22) oder deren Mischungen Einheiten (c23), die sich von einem ungesättigten Monomeren ableiten, das eine Epoxygruppe enthält. Die Einheiten c23) können auch auf einer Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Monomeren dieser Art basieren. Die Monomeren können eine oder auch zwei oder mehr Epoxygruppen aufweisen. Besonders bevorzugt wird Glycidylmethacrylat alleine verwendet.

Zu den bevorzugten Copolymeren C) dieser Ausführungsform zählen:

Copolymere, enthaltend

c1) von 65 bis 85, bevorzugt von 70 bis 80 Gew.-% Styrol,
c23) von 0,5 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% Glycidylmethacrylat und
c3) von 14,5 bis 34,5 Gew.-%, bevorzugt von 19 bis 29 Gew.-% Acrylnitril,

wobei sich die Anteile von c1) bis c3) zu 100 Gew.-% addieren.

Die Copolymeren C) dieser Ausführungsform können z.B. durch Suspensionspolymerisation in Polyvinylalkohol in Gegenwart eines peroxidischen Initiators hergestellt werden.

Die Copolymeren C) dieser Ausführungsform weisen in Regel Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert Mw), im Bereich von 50 000 bis 1 000 000, bevorzugt von 70 000 bis 500 000 g/mol, bestimmt gemäß GPC mit THF als Elutionsmittel gegen Polystyrolstandard, auf.

5

In der Regel werden in den erfindungsgemäßen Formmassen von 0,95 bis 25, bevorzugt 1,4 bis 20 insbesondere 1,8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse, an Komponente C) eingesetzt.

10 Komponente D

Erfindungsgemäß ist Komponente D ein kautschukfreies Matrixpolymer, worunter auch Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Matrixpolymeren verstanden werden. Bevorzugt wird der molekulare Aufbau des Matrixpolymeren so gewählt, dass das

15 Matrixpolymer mit der Pfropfaufgabe verträglich ist. Bevorzugt entsprechen daher die Monomeren b2) denen des Matrixpolymeren. Allerdings enthalten die Matrixpolymere bevorzugt keine funktionellen Gruppen, die mit den Endgruppen der Polyamide reagieren können.

20 Als Matrixpolymer eignen sich z.B. amorphe Polymerisate. Beispielsweise kann es sich um SAN (Styrol-Acrylnitril)-, AMSAN (α -Methylstyrol-Acrylnitril)-, Styrol-Maleinimid-Maleinsäureanhydrid (SNPMIMA), (Styrol-Maleinsäure(anhydrid)-Acrylnitril-Polymerisate oder SMSA (Styrol-Maleinsäureanhydrid) handeln.

25 Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente D um ein Copolymerisat aus

d1) 60 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 - 80 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols

30 oder α -Methylstyrols oder deren Mischungen,

d2) 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils oder Methylmethacrylats, insbesondere des Acrylnitrils.

35

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Matrixpolymer dabei aus 60 – 99 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 1 - 40 Gew.-% mindestens eines der anderen angegebenen Monomeren aufgebaut.

5 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Matrixpolymer ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten beträgt dabei 0 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 18 - 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Matrixpolymeren.

10 Die Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w) liegen in der Regel im Bereich von 50 000 bis 500 000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 70 000 bis 450 000 g/mol.

Die Matrixpolymeren sind an sich bekannt oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

15

Der Anteil der Komponente D) an den thermoplastischen Formmassen beträgt im Allgemeinen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

20 Komponente E)

Als weitere Komponente kann eine niedermolekulare Verbindung mitverwendet werden, die nur eine Dicarbonsäureanhydridgruppe aufweist. Es können aber auch zwei oder mehr dieser Verbindungen als Komponente E) verwendet werden. Diese Verbindungen können neben der Dicarbonsäureanhydridgruppe weitere funktionelle Gruppen enthalten, die mit den Endgruppen der Polyamide reagieren können. Geeignete Verbindungen E) sind z.B. C_4 - bis C_{10} -Alkyldicarbonsäureanhydride, beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid. Ferner kommen cycloaliphatische Dicarbonsäureanhydride wie 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid in Betracht. Darüber hinaus können aber auch Dicarbonsäureanhydride, die ethylenisch ungesättigte oder aromatische Verbindungen sind, eingesetzt werden, z.B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Trimellitsäureanhydrid.

Der Anteil der Komponente E) beträgt im Allgemeinen von 0 bis 3, bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F.

35

Komponente F)

Die Formmassen können Zusatzstoffe enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel von 0 bis 60, bevorzugt von 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F.

Als solche kommen z.B. teilchenförmige mineralische Füllstoffe in Betracht. Hierunter eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogophit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis vorzugsweise im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt, d.h. in der Regel einem Spritzgußformteil. Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, dass elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, der weniger als 40 μm beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 μm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 μm und einem Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt. Diese Füllstoffe können in Mengen von 0 bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, eingesetzt werden.

Als Komponente F) können auch faserförmige Füllstoffe wie Kohlenstofffasern, Kaliumtitanat-Whisker, Aramidfasern oder bevorzugt Glasfasern eingesetzt werden, wobei mindestens 50 Gew.-% der faserförmigen Füllstoffe (Glasfasern) eine Länge von mehr als 50 μm aufweisen. Die verwendeten (Glas)fasern können vorzugsweise einen Durchmesser von bis zu 25 μm , besonders bevorzugt 5 bis 13 μm aufweisen. Vor-

20

zugsweise weisen mindestens 70 Gew.-% der Glasfasern eine Länge von mehr als 60 μm auf. Besonders bevorzugt beträgt im fertigen Formteil die mittlere Länge der Glasfasern 0,08 bis 0,5 mm. Die Länge der Glasfasern bezieht sich auf ein fertiges Formteil, das beispielsweise nach dem Spritzgießen erhalten wird. Dabei können die Glasfasern den Formmassen bereits in der entsprechend langer Form oder auch in Form von Endlossträngen (Rovings) zugesetzt werden. Im Allgemeinen werden diese Fasern in Mengen von 0 bis 60, bevorzugt bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F eingesetzt.

- 10 Als Komponente F) können phosphorhaltige Flammschutzmittel eingesetzt werden. Beispiele sind Tri-(2,6-dimethylphenyl)phosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Diphenyl-2-ethyl-cresylphosphat, Diphenyl-cresylphosphat, Tri(isopropylphenyl)phosphat sowie Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)ester, Phosphorsäure-bis-phenyl(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-tris-(benzylphenyl)ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-phenylethylphenyl]ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-methyl-1-phenylethylphenyl]ester und Phosphorsäure-phenyl-bis-[4-(1-phenethyl)-2,6-dimethylphenyl]ester. Sie können auch im Gemisch mit Triphenylphosphinoxid oder
- 20 Tri-(2,6-dimethylphenyl) phosphinoxid eingesetzt werden.

Zudem sind als Flammschutzmittel Resorcinoldiphosphat und entsprechend höhere Oligomere, Hydrochinondiphosphat und entsprechende höhere Oligomere bevorzugt.

- 25 Die Flammschutzmittel werden in der Regel in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 17,5 Gew.-% eingesetzt. Bei Vorliegen werden sie bevorzugt in Mengen von 0,4 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Die Mengenangaben sind jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.
- 30 Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente sowie Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 und sofern sie vorliegen von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.
- 35

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 3,5 und insbesondere 0 und sofern sie vorliegen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F enthalten.

40

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zink-

21

sulfid, Bleiweiß ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

5

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumoxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird.

10

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente erfindungsgemäß eingesetzt werden. Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

15

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden und Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, HALS, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, einsetzbar.

20

25

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F eingesetzt werden.

30

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden. Weiterhin können auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere als Gleit- und Entformungsmittel verwendet werden.

35

40

22

Es hat sich herausgestellt, dass durch Zugabe von Stearaten oder Silikonöl in Mengen von 0,3 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, die Bildung von Fließlinien bei der Verarbeitung erheblich reduziert werden kann. Außerdem sind die Formteile aus den Formmassen, die diese Additive enthalten, besonders kratz-

5 fest. Bevorzugt werden für diesen Zweck die Stearate oder Silikonöl in Mengen im Bereich von 0,3 bis 1,3, insbesondere von 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen zugegeben.

Hierbei können z.B. die vorstehend genannten Salze der Stearinsäure verwendet werden. Es ist auch möglich, eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Salzen der Stearinsäure einzusetzen. Als Silikonöle kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von linearen Polysiloxanen ableiten. Besonders bevorzugt werden lineare Polydimethylsiloxane. Zu den besonders bevorzugten Silikonölen zählen solche mit einer Viskosität im Bereich von 20 bis 100 000, bevorzugt von 100 bis 60 000 mPas (dynamische Viskosität bei 25°C).

10

15

Es ist auch möglich, eine Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen Silikonölen einzusetzen. Mischungen aus einem oder einer Mischung unterschiedlicher Stearate mit einem oder einer Mischung unterschiedlicher Silikonöle kommt ebenfalls in Betracht. Beispielsweise kann eine Mischung aus Calciumstearat mit Polydimethylsiloxan verwendet werden. Bevorzugt wird jedoch entweder ein Stearat oder ein Silikonöl alleine eingesetzt. Als besonders bevorzugtes Stearat wird Calciumstearat und als besonders bevorzugtes Silikonöl wird Polydimethylsiloxan eingesetzt. Als ganz besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, Calciumstearat alleine zu verwenden.

20

Das Stearat bzw. das Silikonöl oder deren Mischungen können auf unterschiedlichste Weise in die Formmassen eingebracht werden. Beispielsweise können sie getrennt oder in Mischung zudosiert werden. Dabei ist es z.B. möglich, diese Additive zusammen mit den anderen Komponenten oder nach Zugabe einzelner der übrigen Komponenten zuzugeben und mit diesen zu vermischen. Es ist aber auch möglich, diese Additive z.B. erst zu den granulierten Formmassen zuzugeben und diese auf die Oberfläche der Granulate aufzubringen.

25

30

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponente A) mit den Komponenten B) und C) sowie falls vorhanden den Komponenten D) bis F) erfolgen. Dabei können alle Komponenten gemeinsam miteinander gemischt werden. Es kann aber auch vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung unter Entfernen der Lösungsmittel ist möglich, allerdings weniger bevorzugt.

35

40

23

Erfindungsgemäß ist es nach einer der Ausführungsformen bevorzugt, die Komponente C) und eine Teilmenge der Komponente A) in Form ihrer Granulate vorzumischen und anschließend gemeinsam aufzuschmelzen und zu Ppropfcopolymeren P) umzusetzen. Hierzu kann die Mischung unterschiedlicher Copolymeren C) verwendet werden
5 oder aber auch nur ein Copolymer C). Im Prinzip können die Granulate durch unterschiedlichste Methoden miteinander gemischt werden, beispielsweise per Hand, Flügelradmischer, Fluidmischer, Röhnradmischer. Besonders bevorzugt werden die Granulate bei Raumtemperatur mittels eines Flügelradmischers und innerhalb von 1-5 Minuten miteinander vermischt.

10

Als Schmelzaggregat kommen beispielsweise Maxwell-Mischer, Banbury-Mischer, Knetter, Buss-Co-Knetter, Farrell-Knetter oder ein-, zwei oder mehrwellige Extruder wie Ring- oder Planetwalzenextruder in Betracht.

15

Bei den Zweiwellen-Extrudern können solche mit gleichsinnig drehenden oder solche mit gegenläufig drehenden Wellen eingesetzt werden, wobei die gleichsinnig drehenden, kämmenden besonders bevorzugt sind. Die bevorzugt eingesetzten gleichsinnig drehenden Zweiwellen-Extruder sind in der Regel ausgestattet mit mindestens einer Einzugszone, die mit fördernden Schneckenelementen versehen ist, mindestens einer
20 Aufschmelzzzone, versehen mit knetenden und rückfördernden Elementen, mindestens einer Mischzone mit fördernden, rückfördernden und knetenden Elementen. Dabei ist es möglich, dass auch spezielle Mischelemente zum Einsatz kommen, beispielsweise Zahnmischelemente, Schmelzmischelemente oder Turbinenmischelemente. Bevorzugt enthalten die Extruder je eine Einzugszone, Aufschmelzzzone und Mischzone. Darüber
25 hinaus weisen die bevorzugten Extruder meist eine, zwei oder mehr Entgasungszonen auf. Besonders bevorzugt schließen diese sich an die (letzte) Mischzone an. Die Entgasungszonen können unter Normaldruck, Überdruck oder Vakuum betrieben werden. Bevorzugt werden die Entgasungszonen unter Normaldruck oder Vakuum betrieben. Besonders bevorzugt werden die Entgasungszonen unter einem Vakuum von 10 bis
30 900 mbar, bevorzugt 20 bis 800 mbar, insbesondere 30 bis 600mbar betrieben. Anschließend an die Entgasungszone bzw. -Zonen weisen die bevorzugten Extruder im Allgemeinen eine Austragszone auf und eine Granuliereinheit. Letztere kann z.B. eine Stranggranulierung, Unterwassergranulierung oder Wasserringgranulierung sein, wobei Strang- und Unterwassergranulierung bevorzugt werden. Selbstverständlich kann
35 die Austragszone auch anstelle dessen eine Spritzgusseinheit sein.

24

Im Allgemeinen liegt die Temperatur bei der Herstellung der Ppropfcopolymeren P) im Schmelzverfahren im Bereich von 200 bis 350 °C, bevorzugt im Bereich von 220 bis 340 °C.

- 5 Wird die Gesamtmenge der Komponente C) mit einer Teilmenge der Komponente A) zu den Ppropfcopolymeren P) umgesetzt, kann die Menge an Komponente A) in weiten Bereichen variieren. Die eingesetzte Teilmenge an A) sollte jedoch so bemessen sein, dass einerseits eine hinreichende Menge an Ppropfcopolymeren P) gebildet wird, andererseits nicht ein großer Überschuss an Polyamid neben dem Ppropfcopolymeren P) besteht. Die Ppropfcopolymeren P) können von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 10 90 Gew.-% an Copolymer C) und von 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% an Polyamid A) enthalten. Besonders bevorzugt wird die Menge an Polyamid so bemessen, dass das molare Verhältnis der funktionellen Gruppen der Komponente C) zu den Endgruppen des Polyamids von 0,8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt. Bevorzugt beträgt es 15 von 0,9 : 1 bis 1,3 : 1.

- Die so hergestellten Ppropfcopolymeren P) können mit der Restmenge der Komponente A) sowie sofern vorhanden mit den anderen Komponenten gemischt werden. Das Mischen der beispielsweise trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht das Mischen bei Temperaturen von 200 bis 20 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten gegebenenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wässrigen Dispersion isoliert worden sind.

- 25 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

- Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Folien, Fasern, 30 Formkörpern oder Schäumen eingesetzt werden. Zudem können sie besonders bevorzugt zur Herstellung von Fahrzeuginnenteilen verarbeitet werden. Nach einer der bevorzugten Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen als Substratmaterial dienen, dessen Oberfläche ganz oder teilweise metallisiert ist.

Beispiele

Die Viskositätszahl der Polyamide wurde nach DIN 53 727 an 0,5 gew.-%-igen Lösungen in 96 Gew.-% Schwefelsäure bei 23°C ermittelt.

5

Die Viskositätszahl des Terpolymeren sowie des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) wurde in Dimethylformamid bei 25°C an 0,5 gew.-%igen Lösungen bestimmt.

10

Die Teilchengröße der Pfropfkautschuke ist der Gewichtsmittelwert d_{50} , bestimmt gemäß W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782-796, mittels analytischer Ultrazentrifuge.

15

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur bestimmt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an Normkleinstäben ermittelt.

20

Die Kerbschlagzähigkeit (ak) der Produkte wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eA bestimmt.

Die Fließfähigkeit (melt volume index, MVI) wurde nach ISO 1133 bei 240°C und 5 kg Belastung bestimmt.

25

Die Schmelzeviskosität wurde in einem Kapillarrheometer bei einer Temperatur von 290 °C und einer Scherrate von 55 Hz bestimmt. Zur Charakterisierung der Verarbeitungsstabilität wurde die Schmelzeviskosität nach 4 bzw. 24 Minuten Verweilzeit im Kapillarrheometer bei diesen Bedingungen bestimmt. In der Tabelle wird die Änderung während der Verweilzeit, bezogen auf den bei 4 Minuten gemessenen Wert angegeben.

30

Die Reibungseigenschaften wurden nach ISO 8925, 199E(E) an Platten der jeweiligen Formmasse bestimmt. Als Messgröße (ΔC_F), die mit der Quietschneigung von Kunststoffteilen korreliert, wurde die Differenz der Reibungskoeffizienten im sogenannten „stick/slip“ Bereich verwendet.

35

Komponente A₁

Als Polyamid A2₁ wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 150 ml/g verwendet.

5 Komponente A₂

Als Polyamid A2₁ wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ϵ -Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 125 ml/g verwendet.

Komponente B₁

- 10 Pfropfkautschuk mit 62 Gew.-% Polybutadien im Kern und 38 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 400 nm.

Komponente B₂

- 15 Pfropfkautschuk mit 70 Gew.-% Polybutadien im Kern und 30 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 370 nm.

Komponente B₃

- 20 Pfropfkautschuk mit 85 Gew.-% Polybutadien im Kern und 15 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 390 nm.

Komponente B₄

Pfropfkautschuk mit 66 Gew.-% Polybutadien im Kern und 34 Gew.-% einer Pfropfhülle aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril. Teilchengröße ca. 375 nm.

25 Komponente C₁

Styrol-Acrylnitril-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer, welches eine Zusammensetzung von 74/23,5/2,5 (Gew.-%) hatte, Viskositätszahl: 80 ml/g

Komponente D₁

- 30 Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril und einer Viskositätszahl von 80 ml/g

Komponente E₁

Phthalsäureanhydrid

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 5 240 bis 260°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

| Zusammensetzung | Formmasse | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|
| | V1 | V2 | 3 | 4 | 5 | V3 | 6 |
| A1 | 40,8 | - | 40,8 | 40,8 | 40,8 | 40,8 | 40,8 |
| A2 | - | 41 | - | - | - | - | - |
| B1 | 35 | 35 | 32 | 33 | 20 | 27 | - |
| B2 | - | - | 3 | | - | - | - |
| B3 | - | - | - | 2 | - | - | 20 |
| B4 | - | - | - | | 15 | - | 7 |
| C1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| D1 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 27 | 27 |
| E1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Eigenschaften | | | | | | | |
| Δ Kautschukanteil [Gew.-%] | - | - | 8 | 23 | 21 | - | 21 |
| Vicat B [°C] | 105 | 104 | 105 | 106 | 105 | 108 | 105 |
| ak, RT [kJ/m ²] | 51 | 24 | 64 | 66 | 52 | 21 | 63 |
| ak, 130°C [kJ/m ²] | 15 | 11 | 18 | 19 | 14 | 9 | 17 |
| MVI [ml/10 ¹] | 5,2 | 10,1 | 7,9 | 8,1 | 6,2 | 11,8 | 7,2 |
| MVI-Änderung [%] | -51 | -43 | -12 | -10 | -39 | -34 | -14 |
| ΔC_F | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,03 |

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen aus

- 5 A) einem Polyamid mit Amino- oder Carboxylendgruppen oder einer Mischung dieser Endgruppen,
- B) einer Mischung aus mindestens zwei Pfropfcopolymeren, jeweils enthaltend einen Kautschuk als Pfropfgrundlage und eine Pfropfaufgabe auf
10 der Basis eines ungesättigten Monomeren, die sich in ihren Kautschukgehalten um mindestens 5 Gew.-% voneinander unterscheiden,
- C) ein kautschukfreies Copolymer enthaltend,
- 15 c1) mindestens 30 Gew.-% Einheiten, die sich von einem vinylaromatischen Monomeren ableiten, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Einheiten, die C) enthält,
- c2) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das eine funktionelle Gruppe enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A)
20 reagieren kann und
- c3) Einheiten, die sich von einem Monomeren ableiten, das keine funktionellen Gruppen enthält, die mit den Endgruppen des Polyamides A) reagieren,
- 25 sowie darüber hinaus gewünschtenfalls
- D) ein kautschukfreies Matrixpolymer,
- 30 E) eine niedermolekulare Verbindung, die eine Dicarbonsäureanhydridgruppe enthält und
- F) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe.

35 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 worin die Pfropfcopolymeren jeweils ein ABS sind.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, worin Komponente A) Nylon 6 ist.

30

4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin die Komponente C) ein Terpolymer aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril ist.
- 5 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin die Komponente F) ein Stearat oder ein Silikonöl oder eine Mischung davon enthält.
6. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt aus einer Teilmenge der Komponente A) und der Gesamtmenge der Komponente B) P) Pfcopopolymere P) herstellt und in einem zweiten Schritt die Pfcopopolymere P) mit den anderen Komponenten und der Restmenge der Komponente A) mischt.
- 10 10. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder hergestellt gemäß Anspruch 6 zur Herstellung von Formteilen, Folien, Fasern oder Schäumen.
- 15 8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Fasern mit verbesserten Reibungseigenschaften.
- 20 9. Formteile, Folien, Fasern oder Schäume, erhältlich unter Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 oder hergestellt gemäß Anspruch 6.
- 25 10. Formteile nach Anspruch 9, deren ΔC_F -Wert weniger als 0,05, gemessen nach ISO 8925, 199E (E), beträgt.
11. Fahrzeuginnenteile, erhältlich unter Verwendung von Formteilen, Folien, Fasern oder Schäumen nach Anspruch 9.

International Application No
PCT/EP2005/000380

| | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| IPC 7 | C08L77/00 | C08L77/02 | C08L77/06 | C08L51/00 | C08L51/04 |
| | C08L55/02 | C08L25/08 | C08L25/10 | C08L25/12 | C08L25/14 |

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000380

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X A | US 5 270 353 A (NAKANO ET AL) 14 December 1993 (1993-12-14) column 3, lines 4-19 column 3, lines 61-65 column 4, lines 24-57 ----- | 1-5, 7-11 6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000380

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2003036586 | A1 | 20-02-2003 | DE 10008418 A1 | 30-08-2001 |
| | | | AU 5031101 A | 03-09-2001 |
| | | | BR 0108554 A | 29-04-2003 |
| | | | CA 2400687 A1 | 30-08-2001 |
| | | | CN 1404506 A | 19-03-2003 |
| | | | WO 0162850 A1 | 30-08-2001 |
| | | | EP 1263879 A1 | 11-12-2002 |
| | | | JP 2003524052 T | 12-08-2003 |
| | | | MX PA02008208 A | 28-01-2003 |
| WO 0116230 | A | 08-03-2001 | DE 19941491 A1 | 15-03-2001 |
| | | | AU 7278300 A | 26-03-2001 |
| | | | CA 2386703 A1 | 08-03-2001 |
| | | | CN 1387552 A ,C | 25-12-2002 |
| | | | WO 0116230 A1 | 08-03-2001 |
| | | | EP 1214375 A1 | 19-06-2002 |
| | | | JP 2003508572 T | 04-03-2003 |
| | | | MX PA02002201 A | 07-11-2002 |
| | | | TW 562833 B | 21-11-2003 |
| US 5270353 | A | 14-12-1993 | US 6716916 B1 | 06-04-2004 |
| | | | JP 2209938 A | 21-08-1990 |
| | | | JP 2945404 B2 | 06-09-1999 |
| | | | JP 2219843 A | 03-09-1990 |
| | | | JP 2820947 B2 | 05-11-1998 |
| | | | JP 2258855 A | 19-10-1990 |
| | | | AT 111497 T | 15-09-1994 |
| | | | AT 168126 T | 15-07-1998 |
| | | | AU 621184 B2 | 05-03-1992 |
| | | | AU 4871090 A | 16-08-1990 |
| | | | AU 634677 B2 | 25-02-1993 |
| | | | AU 8819191 A | 23-01-1992 |
| | | | CA 2008663 A1 | 10-08-1990 |
| | | | DE 69012370 D1 | 20-10-1994 |
| | | | DE 69012370 T2 | 16-02-1995 |
| | | | DE 69032472 D1 | 13-08-1998 |
| | | | DE 69032472 T2 | 12-11-1998 |
| | | | EP 0384208 A2 | 29-08-1990 |
| | | | EP 0557836 A2 | 01-09-1993 |
| | | | FI 970010 A | 02-01-1997 |
| | | | KR 9601621 B1 | 03-02-1996 |
| | | | KR 9601622 B1 | 03-02-1996 |

| | | | | | |
|---|---|-----------|--|-----------|-----------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | | | | |
| IPK 7 | C08L77/00 | C08L77/02 | C08L77/06 | C08L51/00 | C08L51/04 |
| | C08L55/02 | C08L25/08 | C08L25/10 | C08L25/12 | C08L25/14 |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | | | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | | | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) | | | | | |
| IPK 7 C08L | | | | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | | | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | | | | |
| EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | | | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | | | | Betr. Anspruch Nr. |
| X A | US 2003/036586 A1 (EICHENAUER HERBERT ET AL) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Absätze '0014! - '0017! Absätze '0079! - '0090! Absätze '0022!, '0049! Absatz '0127! ----- | | | | 1-3,5, 7-11 4,6 |
| X A | WO 01/16230 A (BAYER AKTIENGESellschaft; SUN, LIQING-LEE; EICHENAUER, HERBERT; ALBERT) 8. März 2001 (2001-03-08) Ansprüche 1,3,11 Seite 4, Zeile 26 - Seite 5, Zeile 11 Seite 16, Zeile 16 - Seite 18, Zeile 11 Beispiel 1 Seite 21, Zeilen 16-24 ----- -/-- | | | | 1-5,7-11 6 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | | | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | | | *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts | | |
| 22. April 2005 | | | 06/05/2005 | | |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | | Bevollmächtigter Bediensteter Gerber, M | | |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X A | US 5 270 353 A (NAKANO ET AL) 14. Dezember 1993 (1993-12-14) Spalte 3, Zeilen 4-19 Spalte 3, Zeilen 61-65 Spalte 4, Zeilen 24-57 ----- | 1-5, 7-11 6 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000380

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|----|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| US 2003036586 | A1 | 20-02-2003 | DE | 10008418 A1 | 30-08-2001 |
| | | | AU | 5031101 A | 03-09-2001 |
| | | | BR | 0108554 A | 29-04-2003 |
| | | | CA | 2400687 A1 | 30-08-2001 |
| | | | CN | 1404506 A | 19-03-2003 |
| | | | WO | 0162850 A1 | 30-08-2001 |
| | | | EP | 1263879 A1 | 11-12-2002 |
| | | | JP | 2003524052 T | 12-08-2003 |
| | | | MX | PA02008208 A | 28-01-2003 |
| WO 0116230 | A | 08-03-2001 | DE | 19941491 A1 | 15-03-2001 |
| | | | AU | 7278300 A | 26-03-2001 |
| | | | CA | 2386703 A1 | 08-03-2001 |
| | | | CN | 1387552 A ,C | 25-12-2002 |
| | | | WO | 0116230 A1 | 08-03-2001 |
| | | | EP | 1214375 A1 | 19-06-2002 |
| | | | JP | 2003508572 T | 04-03-2003 |
| | | | MX | PA02002201 A | 07-11-2002 |
| | | | TW | 562833 B | 21-11-2003 |
| | | | US | 6716916 B1 | 06-04-2004 |
| US 5270353 | A | 14-12-1993 | JP | 2209938 A | 21-08-1990 |
| | | | JP | 2945404 B2 | 06-09-1999 |
| | | | JP | 2219843 A | 03-09-1990 |
| | | | JP | 2820947 B2 | 05-11-1998 |
| | | | JP | 2258855 A | 19-10-1990 |
| | | | AT | 111497 T | 15-09-1994 |
| | | | AT | 168126 T | 15-07-1998 |
| | | | AU | 621184 B2 | 05-03-1992 |
| | | | AU | 4871090 A | 16-08-1990 |
| | | | AU | 634677 B2 | 25-02-1993 |
| | | | AU | 8819191 A | 23-01-1992 |
| | | | CA | 2008663 A1 | 10-08-1990 |
| | | | DE | 69012370 D1 | 20-10-1994 |
| | | | DE | 69012370 T2 | 16-02-1995 |
| | | | DE | 69032472 D1 | 13-08-1998 |
| | | | DE | 69032472 T2 | 12-11-1998 |
| | | | EP | 0384208 A2 | 29-08-1990 |
| | | | EP | 0557836 A2 | 01-09-1993 |
| | | | FI | 970010 A | 02-01-1997 |
| | | | KR | 9601621 B1 | 03-02-1996 |
| | | | KR | 9601622 B1 | 03-02-1996 |